

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : D21C 9/16, D21H 21/32	A1	(11) International Publication Number: WO 99/32710 (43) International Publication Date: 1 July 1999 (01.07.99)
(21) International Application Number: PCT/FI98/00993 (22) International Filing Date: 18 December 1998 (18.12.98) (30) Priority Data: 974575 19 December 1997 (19.12.97) FI (71) Applicant (for all designated States except US): KEMIRA CHEMICALS OY [FI/FI]; P.O. Box 330, FIN-00101 Helsinki (FI). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): JÄKÄRÄ, Jukka [FI/FI]; Ahventie 1 B 22, FIN-65200 Vaasa (FI). PATOLA, Juha [FI/FI]; Mäntymaantie 9 A 2, FIN-65200 Vaasa (FI). PAREN, Aarto [FI/FI]; Kapteeninkatu 36 B 20, FIN-65200 Vaasa (FI). (74) Agent: BERGGREN OY AB; P.O. Box 16, FIN-00101 Helsinki (FI).		(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published <i>With international search report.</i> <i>In English translation (filed in Finnish).</i>
(54) Title: BLEACHING OF CHEMICAL PULP WITH PERACID (57) Abstract <p>The invention relates to a process for the bleaching of chemical pulp and the use of a bleaching solution. According to the invention the pulp is treated in a plurality of different steps by using at least in one step a bleaching solution which contains a peracid, and the essential idea of the invention is that the peracid is used in a post-bleaching which is the last step of the bleaching process, the post-bleaching being carried out in the presence of one or more earth-alkali metal compounds. By using a peracid the pulp is brought to its final brightness, and the purpose of the earth-alkali metal added is to combat the lowering of the viscosity of the pulp. According to the invention the post-bleaching can be carried out after the bleach plant steps in a pulp flow pipe, a storage tower or in the paper machine at a paper mill.</p>		

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece	ML	Mali	TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	MN	Mongolia	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MR	Mauritania	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexico	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NL	Netherlands	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norway	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NZ	New Zealand	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	PL	Poland		
CM	Cameroon	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakstan	RO	Romania		
CU	Cuba	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
CZ	Czech Republic	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Germany	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
DK	Denmark	LR	Liberia	SG	Singapore		
EE	Estonia						

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : D21C 9/16, D21H 21/32	A1	(11) International Publication Number: WO 99/32710 (43) International Publication Date: 1 July 1999 (01.07.99)
<p>(21) International Application Number: PCT/FI98/00993</p> <p>(22) International Filing Date: 18 December 1998 (18.12.98)</p> <p>(30) Priority Data: 974575 19 December 1997 (19.12.97) FI</p> <p>(71) Applicant (for all designated States except US): KEMIRA CHEMICALS OY [FI/FI]; P.O. Box 330, FIN-00101 Helsinki (FI).</p> <p>(72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): JÄKÄRÄ, Jukka [FI/FI]; Ahventie 1 B 22, FIN-65200 Vaasa (FI). PATOLA, Juha [FI/FI]; Mäntymaantie 9 A 2, FIN-65200 Vaasa (FI). PAREN, Aarto [FI/FI]; Kapteeninkatu 36 B 20, FIN-65200 Vaasa (FI).</p> <p>(74) Agent: BERGGREN OY AB; P.O. Box 16, FIN-00101 Helsinki (FI).</p>		<p>(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Published With international search report. In English translation (filed in Finnish).</p>
<p>(54) Title: BLEACHING OF CHEMICAL PULP WITH PERACID</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a process for the bleaching of chemical pulp and the use of a bleaching solution. According to the invention the pulp is treated in a plurality of different steps by using at least in one step a bleaching solution which contains a peracid, and the essential idea of the invention is that the peracid is used in a post-bleaching which is the last step of the bleaching process, the post-bleaching being carried out in the presence of one or more earth-alkali metal compounds. By using a peracid the pulp is brought to its final brightness, and the purpose of the earth-alkali metal added is to combat the lowering of the viscosity of the pulp. According to the invention the post-bleaching can be carried out after the bleach plant steps in a pulp flow pipe, a storage tower or in the paper machine at a paper mill.</p>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FI 98/00993

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: D21C 9/16, D21H 21/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: D21C, D21H, D21F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

SE,DK,FI,NO classes as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4222819 A (GRETA K. FOSSUM ET AL), 16 Sept 1980 (16.09.80), claims 1,4,10,26 --	1-11
X	US 5552018 A (JOHAN DEVENYNS), 3 Sept 1996 (03.09.96), column 4, line 7 - line 13; column 6, line 44 - column 7, line 10 --	1-11
A	WO 9701667 A1 (SUNDS DEFIBRATOR INDUSTRIES AB ET AL), 16 January 1997 (16.01.97) --	1-8
P,A	WO 9823811 A1 (OY KESKUSLABORATORIO - CENTRALLABORATORIUM AB), 4 June 1998 (04.06.98) --	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 March 1999

Date of mailing of the international search report

01-04-1999

Name and mailing address of the ISA/
Swedish Patent Office
Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM
Facsimile No. +46 8 666 02 86

Authorized officer

Marianne Bratsberg
Telephone No. +46 8 782 25 00

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FI 98/00993

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Tappi, Volume 48, No 2, February 1965, W.H. Rapson et al, "Paper Bleaching-A New Process" page 65 - page 72 --	9-11
A	WO 9620308 A1 (MINERALS TECHNOLOGIES INC.), 4 July 1996 (04.07.96) -- -----	9-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

02/03/99

International application No.

PCT/FI 98/00993

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4222819 A	16/09/80	AU 506664 B	17/01/80
		AU 4413079 A	06/09/79
		BR 7906614 A	26/02/80
		CA 1098260 A	31/03/81
		DE 2936551 C	17/01/85
		EP 0010543 A	14/05/80
		FI 67895 B,C	28/02/85
		FI 790422 A	18/08/79
		FR 2467261 A,B	17/04/81
		JP 55500090 T	14/02/80
		JP 63020953 B	02/05/88
		SE 420430 B,C	05/10/81
		SE 7801868 A	18/08/79
		WO 7900637 A	06/09/79
US 5552018 A	03/09/96	AT 163697 T	15/03/98
		AU 654624 B	10/11/94
		AU 4170693 A	13/01/94
		BE 1006057 A	03/05/94
		BR 9302765 A	08/02/94
		CA 2099513 A	07/01/94
		DE 69317169 D,T	08/10/98
		EP 0578305 A,B	12/01/94
		SE 0578305 T3	
		ES 2115719 T	01/07/98
		FI 933104 A	07/01/94
		JP 6166976 A	14/06/94
		NZ 248028 A	21/12/95
		SI 9300363 A	31/03/94
		SK 70393 A	11/05/94
WO 9701667 A1	16/01/97	AU 6325596 A	30/01/97
		SE 506480 C	22/12/97
		SE 9502365 A	30/12/96
WO 9823811 A1	04/06/98	AU 5056198 A	22/06/98
		FI 964715 A	27/05/98
WO 9620308 A1	04/07/96	AU 4365696 A	19/07/96
		BR 9510425 A	07/07/98
		CA 2209014 A	04/07/96
		CN 1171827 A	28/01/98
		EP 0800596 A	15/10/97
		FI 972529 A	13/06/97
		IL 116531 D	00/00/00
		JP 10511746 T	10/11/98
		NO 972996 A	15/08/97
		PL 321045 A	24/11/97
		SK 71997 A	08/10/97
		ZA 9510015 A	04/06/96

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 47149	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FI98/00993	International filing date (day/month/year) 18.12.1998	Priority date (day/month/year) 19.12.1997
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC ₇ D 21 C 9/16, D 21 H 21/32		
Applicant Kemira Chemicals Oy et al		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 1 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 07.07.1999	Date of completion of this report 24.03.2000
Name and mailing address of the IPEA/SE Patent- och registreringsverket Box 5055 S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. 08-667 72 88	Authorized officer Marianne Bratsberg/ELY Telephone No. 08-782 25 00

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-12, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-8, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 9-11, filed with the letter of 01.03.2000,
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the drawings, sheets/fig --, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	<u>2-3, 6, 9-11</u>	YES
	Claims	<u>1, 4-5, 7-8</u>	NO
Inventive step (IS)	Claims	<u>2-3, 9-11</u>	YES
	Claims	<u>6</u>	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	<u>1-11</u>	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The claimed invention relates to a method for the post-bleaching of chemical pulp with the use of a solution containing a peracid and an earth-alkali metal compound.

The most relevant documents cited in the International Search Report are:

D1. US 4222819 A,

D2. US 5552018 A.

Documents D1 and D2 disclose processes for the bleaching of chemical pulp with peracid in the presence of magnesium compounds. It is suggested in these documents that the peracid step can be a final step in the bleaching process, see claim 4 in D1 and example 4 in D2.

The feature defining the claimed method "the peracid is used in a post-bleaching which is the last step of the bleaching process" does not restrict the claimed method from the disclosure in D1, since peracid can be used in a final bleaching step, cf. claim 4. This bleaching step ends with an alkaline extraction, but since the wording of claim 1 does not exclude such an extraction, the disclosure in D1 anticipates this claim. The expression "post-bleaching" is not considered to differ clearly from the expression "final bleaching".

.../...

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: V.

In D2, example 4, a peracid is used in the final bleaching step of the bleaching process. Although there is no earth-alkali metal compound used in that particular example, it is suggested in the document, col. 4, line 7-13, that a water-soluble magnesium salt may be advantageous to combine with other stabilisers. There is no limitation of the use of such a magnesium salt mentioned in D2, and therefore it would be obvious to use a magnesium salt also in the final bleaching step. Thus, the method in claim 1 is considered to be obvious in view of D2.

The features in claims 4-5 and 7-8 do not differ from the processes in D1 and D2.

The invention defined in claim 6, which differs from the process in D1 or D2 in that a calcium compound is used as the earth-alkali compound instead of magnesium, is considered to be obvious to a person skilled in the art.

Thus, the invention claimed in claims 1, 4-5 and 7-8 lacks novelty. The invention in claim 6 is not considered to involve an inventive step.

Documents D1 and D2 have been reevaluated concerning claims 2-3 and 9-11 and are now considered to be A-documents, merely showing background art.

Thus, the method defined in claims 2-3 and 9-10 and the use defined in claim 11 are novel and are considered to involve an inventive step and to have industrial applicability.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Amended claims 9-11 have been filed with the letter of 1 March 2000. In these claims the former wording "post-bleaching" has been changed to "after-bleaching". Since the wording "post-bleaching" is still used in claims 1-8, this change of wording in claims 9-11 creates an obscurity in the claims as a whole.

within the range 3-8, preferably 4-7.

9. A method according to any of the above claims, characterized in that the after-bleaching is carried out after the bleach plant steps in a pulp flow pipe, a storage tower and/or the paper machine.
10. A method according to any of the above claims, characterized in that the after-bleaching is carried out in the paper machine or elsewhere at a paper mill.
11. The use of a solution which contains a peracid and an earth-alkali metal for the after-bleaching of a delignified pulp at a paper mill.

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

PCT/FI 98 / 0 0 9 9 3
International Application No.

International Filing Date 18 DEC 1998 (18.12.98)

The Finnish Patent Office
PCT International Application
Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference
(if desired) (12 characters maximum) 47149

Box No. I TITLE OF INVENTION

Method for bleaching of a chemical pulp and use of a bleaching solution

Box No. II APPLICANT

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

KEMIRA CHEMICALS OY
P.O. Box 330, FIN-00101 Helsinki, Finland

☐ This person is also inventor.

Telephone No.
+358-10-861516

Facsimile No.
+358-10-8622550

Teleprinter No.

State (that is, country) of nationality:
Finland

State (that is, country) of residence:
Finland

This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☒ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

JÄKÄRÄ, Jukka
Ahventie 1 B 22, FIN-65200 Vaasa, Finland

This person is:

☐ applicant only

☒ applicant and inventor

☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:
Finland

State (that is, country) of residence:
Finland

This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

☒ agent ☐ common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

BERGGREN OY AB
P.O. Box 16, FIN-00101 Helsinki, Finland

Telephone No.
+358-9-693701

Facsimile No.
+358-9-6933944

Teleprinter No.
121647 patbe fi

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

PATOLA, Juha
Mäntymaantie 9 A 2, FIN-65200 Vaasa, Finland

This person is:

- ☐ applicant only
☒ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:
Finland

State (that is, country) of residence:
Finland

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States

☐ all designated States except the United States of America

☒ the United States of America only

☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

PAREN, Aarto
Kapteeninkatu 36 B 20, FIN-65200 Vaasa, Finland

This person is:

- ☐ applicant only
☒ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:
Finland

State (that is, country) of residence:
Finland

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States

☐ all designated States except the United States of America

☒ the United States of America only

☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- ☐ applicant only
☐ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States

☐ all designated States except the United States of America

☐ the United States of America only

☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- ☐ applicant only
☐ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States

☐ all designated States except the United States of America

☐ the United States of America only

☐ the States indicated in the Supplemental Box

☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

Regional Patent

- ☒ **AP ARIPO Patent:** GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swaziland, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☒ **EA Eurasian Patent:** AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ **EP European Patent:** AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☒ **OA OAPI Patent:** BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- | | |
|--|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albania | <input checked="" type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input checked="" type="checkbox"/> AM Armenia | <input checked="" type="checkbox"/> LT Lithuania |
| <input checked="" type="checkbox"/> AT Austria | <input checked="" type="checkbox"/> LU Luxembourg |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australia | <input checked="" type="checkbox"/> LV Latvia |
| <input checked="" type="checkbox"/> AZ Azerbaijan | <input checked="" type="checkbox"/> MD Republic of Moldova |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagascar |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbados | <input checked="" type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgaria | |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brazil | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolia |
| <input checked="" type="checkbox"/> BY Belarus | <input checked="" type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexico |
| <input checked="" type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norway |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China | <input checked="" type="checkbox"/> NZ New Zealand |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Cuba | <input checked="" type="checkbox"/> PL Poland |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ Czech Republic | <input checked="" type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input checked="" type="checkbox"/> DE Germany | <input checked="" type="checkbox"/> RO Romania |
| <input checked="" type="checkbox"/> DK Denmark | <input checked="" type="checkbox"/> RU Russian Federation |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estonia | <input checked="" type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input checked="" type="checkbox"/> ES Spain | <input checked="" type="checkbox"/> SE Sweden |
| <input type="checkbox"/> FI Finland | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapore |
| <input checked="" type="checkbox"/> GB United Kingdom | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slovenia |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Georgia | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slovakia |
| <input checked="" type="checkbox"/> GH Ghana | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input checked="" type="checkbox"/> GM Gambia | <input checked="" type="checkbox"/> TJ Tajikistan |
| <input type="checkbox"/> GW Guinea-Bissau | <input checked="" type="checkbox"/> TM Turkmenistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> HR Croatia | <input checked="" type="checkbox"/> TR Turkey |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Hungary | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonesia | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israel | <input checked="" type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Iceland | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KE Kenya | <input checked="" type="checkbox"/> UZ Uzbekistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan | <input checked="" type="checkbox"/> VN Viet Nam |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea | <input checked="" type="checkbox"/> YU Yugoslavia |
| | <input checked="" type="checkbox"/> ZW Zimbabwe |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republic of Korea | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KZ Kazakhstan | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LC Saint Lucia | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LR Liberia | |

Check-boxes reserved for designating States (for the purposes of a national patent) which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

- ☒ (GD) Grenada
- ☒ (IN) India

Precautionary Designation Statement: In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying that designation and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

Box No. VI **PRIORITY CLAIM** ☐ Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.

Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application: regional Office	international application: receiving Office
item (1) (19.12.1997) 19 December 1997	974575	Finland (FI)		
item (2)				
item (3)				

☒ The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s): (1)

* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.

Box No. VII **INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

Choice of International Searching Authority (ISA) (if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used): ISA / SE	Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority): Date (day/month/year) Number Country (or regional Office)
---	--

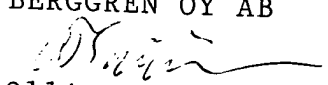
Box No. VIII **CHECK LIST: LANGUAGE OF FILING**

This international application contains the following number of sheets: request : 4 description (excluding sequence listing part) : 8 claims : 2 abstract : 1 drawings : sequence listing part of description : Total number of sheets : 15	This international application is accompanied by the item(s) marked below: 1. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet 2. <input checked="" type="checkbox"/> separate signed power of attorney 3. <input checked="" type="checkbox"/> copy of general power of attorney; reference number, if any: 4. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature 5. <input type="checkbox"/> priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): 6. <input type="checkbox"/> translation of international application into (language): 7. <input type="checkbox"/> separate indications concerning deposited microorganism or other biological material 8. <input type="checkbox"/> nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form 9. <input checked="" type="checkbox"/> other (specify): Copy of Official Action in FI 974575
Figure of the drawings which should accompany the abstract:	Language of filing of the international application: Finnish

Box No. IX **SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT**

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).

BERGGREN OY AB


 Olli-Pekka Saijonmaa
 Patent Agent

Helsinki, 18 December 1998

For receiving Office use only		2. Drawings: <input type="checkbox"/> received: <input type="checkbox"/> not received:
1. Date of actual receipt of the purported international application:	18 DEC 1998 (18-12-1998)	
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:		
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):		
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / SE	6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid.	

For International Bureau use only	
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:	11 JANUARY 1999 (11.01.99)

Menetelmä kemiallisen massan valkaisemiseksi sekä valkaisuliuoksen käyttö

5 Tämän keksinnön kohteena on menetelmä kemiallisen massan valkaisemiseksi, jossa massaa käsitellään useammassa eri vaiheessa ja jossa ainakin yhdessä vaiheessa käytetään perhappoa sisältävää valkaisuliuosta. Lisäksi keksintö kohdistuu perhap-

popitoisen valkaisuliuoksen käyttöön keksinnön mukaisessa menetelmävaiheessa.

10 Vanhastaan tunnetussa massan delignifiointimenetelmässä selluloosaa sisältäviä materiaaleja sopivilla keittokemikaaleilla keittämällä aikaansaatuun raakamassaan kohdistetaan käsittely, jossa ligniini poistetaan ja suoritetaan valkaisu, johon liittyy h-

15 jälkeä alkaliuuttovaiheita, joissa ligniini liuotetaan pois massasta. Kemiallisen massan eli sellun valkaisussa käytetään nykyään yhä yleisemmin valkaisumenetelmiä, joissa ei käytetä alkuaineklooria tai klooriyhdisteitä. Em. valkaisua kutsutaan ECF (elementary chlorine free) -valkaisuksi ja jälkimmäistä TCF (totally chlorine free) -valkaisuksi. Sellu valkaistaan useassa toisiaan seuraavassa vaiheessa. Valkai-

20 su aloitetaan nykyisin usein happidelignifioinnilla, jonka jälkeen jatkovalkaisu voidaan tehdä eri menetelmillä. TCF-valkaisussa delignifiointia voidaan jatkaa esimerkiksi otsonilla, peretikkahapolla tai vetyperoksidilla happamissa tai alkalisissa olo-

25 suhteissa. ECF-valkaisussa käytetään klooridioksidivaiheita ja niitä seuraavia alkaliuuttoja.

30 Vanhastaan tunnetaan menetelmä, jossa kemiallisen massan viimeinen valkaisuvaihe tehdään käyttämällä peretikkahappoa. Peretikkahappoa voidaan valmistaa yksinkertaisimmin sekoittamalla etikkaa ja vetyperoksidia, jolloin saadaan ns. tasapainoliuos, joka sisältää peretikkahapon lisäksi reagoimattomia lähtöaineita. Tästä reaktio-

35 seoksesta voidaan valmistaa myös puhdasta peretikkahappoliuosta tislamalla. Tunnetaan myös muita peretikkahapon valmistusmenetelmiä.

Peretikkahappo (PAA) on hyvin selektiivinen valkaisukemikaali, jolla voidaan massan lujuusominaisuudet säilyttää hyvinä. Peretikkahappoa käytettäessä optimi-pH on noin 4-7. Alhaisemmassa pH:ssa peretikkahappo on hyvin selektiivinen delignifioiva kemikaali. Korkeammassa pH:ssa sen valkaiseva vaikutus on suurempi, mutta selektiivisyys heikkenee.

Nykyaikaisilla valkaisumenetelmillä voidaan saavuttaa helposti korkeita vaaleuksia sekä ECF- että TCF-massoilla. Kuitenkin perinteisillä menetelmillä hyvin korkeiden vaaleuksien saavuttaminen voi kuluttaa huomattavan paljon kemikaaleja. Samoin normaalin valkaisun jälkeen massan vaaleustason sekä paperikoneelle menevän massasulpun pH:n vaihtelu voi aiheuttaa paperikoneella ajettavuusongelmia. Massan vaaleus voi myös alentua varastotorneissa, jolloin massa on valkaistava selvästi vaadittavan tason yli, jotta alenema saadaan kompensoitua.

Hyvä menetelmä näiden ongelmien ratkaisemiseen on jälkivalkaaisu. Jälkivalkaaisuun soveltuvia aineita ovat esimerkiksi peretikkahappo tai ditioniitti. Vetyperoksidin käyttöä rajoittaa se, että toimiakseen kunnolla se vaatisi alkaliset olosuhteet. pH:n suhteen ditioniitti ja peretikkahappo soveltuvat hyvin jälkivalkaaisuun. Ditioniittia käytetään yleisesti mekaanisten massojen valkaisussa, mutta normaalisti sitä ei käytetä sellun valkaisussa. Sen sisältämä rikki voi aiheuttaa myös ongelmia. Peretikkahappojälkivalkaaisu on erittäin tehokas tapa nostaa vaaleutta. Kemikaalikulutus valkaistuilla massoilla on pieni ja lisäksi reaktio on nopea alhaisessakin sakeudessa. Lisäksi valkaisun optimi-pH-alue on juuri sopiva jälkivalkaistua ajatellen. Ongelmana kemikaalisten massojen peretikkahappojälkivalkaisussa on kuitenkin se, että valkaistuloksen kannalta optimaalisella pH-alueella selektiivisyys ei enää ole parhaimmillaan. Kun kyseessä on jo loppuun valkaistu massa, jonka kappaluku on hyvin alhainen, peretikkahapon käyttö vahingoittaa kuituja aiheuttaen hiilihydraattien pilkkoutumista ja massan lujuuden alenemisen. Tämä aiheuttaa myös orgaanisen aineen liukenemista massasta, mikä voi häiritä paperikoneen toimintaa.

Keksinnön mukaiselle valkaisumenetelmälle, jolla ratkaistaan edellä mainitut ongelmat, on tunnusomaista se, että perhappoa käytetään valkaisuprosessin viimeisenä vaiheena olevassa jälkivalkaisussa, joka tapahtuu yhden tai useamman maa-alkalimetalliyhdisteen läsnäollessa. Tällainen jälkivalkaaisu voi edullisesti tapahtua erillisenä vaiheena paperitehtaalla, jonne massa on siirretty valkaisimosta.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä perhapon kanssa samanaikaisesti käytettävät maaalkalimetallit, kuten magnesium ja kalsium, stabiloivat hiilihydraatteja niin, että massan lujuuden heikkeneminen estyy. Toisin sanoen massan lujuus säilyy hyvänä ja orgaanisen aineksen liukeneminen on vähäistä. Massan vaaleus ja valkoisuus ovat myös korkeammat kuin ilman maa-alkalimetalleja. Tämä vähentää mm. optisten kirkasteiden tarvetta paperikoneella. Menetelmää käytettäessä paperiksi valmistettavan massasulpun pH, massan vaaleus ja valkoisuus ovat tasaisemmat, jolloin paperikoneen ajettavuus paranee huomattavasti.

Magnesiumin lisäys massan joukkoon esimerkiksi happi- ja peroksidipohjaisissa vaiheissa on sinänsä ennestään tunnettua. Samoin magnesiumin käyttö peretikkahappodelignifioinnin yhteydessä on tunnettua mm. julkaisusta Liebergott, N., 81st annual meeting, technical section CPPA (1995), B 157 - B 170. Julkaisun mukaan
5 magnesium suojaa massan viskositeettia. Kyseessä on kuitenkin delignifiointi, joka tehdään korkean kappaluvun massalle. Tätä delignifiointivaihetta seuraa erillinen valkaisu, jossa massan vaaleus nostetaan lopulliselle tasolle. Delignifioinnin aikana massasta vapautuu transitiometalleja, kuten Fe ja Mn, joiden haittavaikutukset magnesium ehkäisee. Magnesiumlisäyksellä parannetaan magnesium-transitiometalli-suhdetta, joka parantaa varsinkin seuraavan alkalisen peroksidivaiheen toimintaa.
10

Edellä olevasta poiketen keksinnössä on kyse jälkivalkaisusta, joka suoritetaan jo delignifioidulle matalan kappaluvun (edullisesti alle 4) omaavalle, transitiometalleista vapaalle massalle tarkoituksella nostaa massan vaaleus ja valkoisuus halutulle tasolle. Tässä tapauksessa peretikkahappo muuttaa massan, lähinnä hiilihydraattien, kromoforiset ryhmät värittömiksi. Edellä mainituissa tunnetuissa menetelmissä kyse on peretikkahapon reaktioista massan jäänösligniinin kanssa.
15

Erona tunnettuihin peretikkahappodelignifiointimenetelmiin keksinnössä on myös se, että peretikkahappoannos on huomattavasti pienempi. Keksinnön mukaisessa menetelmässä yllättävästi jo hyvinkin pieni peretikkahappoannos 0,1-7 kg/tm, edullisesti 0,5-3 kg/tm, on riittävä suurempien annosten ollessa jopa haitallisia.
20

Kirjallisuudesta tunnetuissa peretikkahappoa käyttävissä menetelmissä on havaittu optimi-pH:n olevan vaaleuden suhteen neutraalilla tai lievästi alkalisella alueella; lievästi happamalla alueella massan lujuus kärsii. Keksinnön mukaisessa menetelmässä voidaan toimia pH-alueella 3-8, edullisesti 4-7, ja samalla ehkäistään massan lujuuden heikkeneminen. Edullisesti hapan pH-alue on paperikoneen ajettavuuden kannalta oleellista. On havaittu, että maa-alkalimetallilisäyksellä voidaan jälkivalkaisu tehdä happamalla pH-alueella ilman massan lujuuden menetystä ja orgaanisen aineksen liukenemista massasta. Aiemmin tunnetuissa menetelmissä paras valkaisu-teho saavutettiin lievästi alkalisisissa olosuhteissa. Koska peretikkahapon stabiilius heikkenee pH:n noustessa, pieniä peretikkahappoannoksia käytettäessä kemikaalin hukkakulutus heikentää vaaleutta. Suurilla peretikkahappoannoksilla kemikaalin hukkakulutuksen vaikutus ei tule esille. Täten keksinnön mukaisella menetelmällä pystytään jälkivalkaisemaan massa huomattavasti aiemmin tunnettuja menetelmiä pienemmillä kemikaaliannoksilla ilman massan lujuuden menetystä.
25
30
35

Happamalla pH-alueella suoritettavalla perhappo-, esim. peretikkahappojälkivalkaisulla saadaan etuna myös se, että reaktion aikana vapautuva happo toimii hapotuskemikaalina, jolloin vältetään SO_2 :n tai H_2SO_4 :n käytöltä hapotuskemikaalina. Tällä saadaan kokonaisrikkimäärää alennettua sekä vältetään mahdollisilta SO_2 -hajuhai-
5 toilta.

Menetelmässä käytettävä perhappo on edullisesti peretikkahappo. Muita käyttökel-
poisia perhappoja ovat mm. permuurahaishappo, perpropionihappo tai jokin pitkä-
ketjuisempi perkarboksyylihappo. Perhappo voi olla ns. tasapainoliuos, eli ko. hap-
10 poa, perhappoa ja vetyperoksidia sisältävä reaktioseos, tai voidaan käyttää puhdasta
perhappoliuosta. Perhappoliuoksen valmistusmenetelmä ei rajoita menetelmän
käyttöä; perhappo voidaan valmistaa esimerkiksi tasapainoliuosta tislamalla tai an-
hydridistä ja vetyperoksidista. Perhappo voi olla myös monoperikkihappo
(Caronhappo) tai Caronhapon ja jonkin perkarboksyylihapon, esimerkiksi peretik-
15 kahapon, seos. Myös persulfaatteja voidaan käyttää joko sellaisenaan tai seoksena
jonkin edellä mainitun perhapon kanssa.

Keksinnön mukaisesti jälkivalkaisussa käytettävä maa-alkalimetalli voi olla etenkin
kalsium tai magnesium. Nämä voidaan lisätä valkaisuliuokseen sulfaattina, asetaat-
20 tina, karbonaattina, oksidina tai minä muuna tahansa yhdisteenä. Menetelmässä voi-
daan käyttää joko pelkästään magnesiumia ja kalsiumia tai molempia yhdessä missä
tahansa suhteessa. Etuna kalsiumilla magnesiumiin nähden on se, että kalsium ei sa-
osta uute- ja hartsipohjaisia aineita, joita saattaa esiintyä paperikoneen märkäpäässä.

Keksinnön mukaista jälkivalkaisua voi edeltää mikä tahansa valkaisuensekvensseistä
tunnettu valkaisureaktio. Erityisen edullisesti jälkivalkaisu soveltuu käytettäväksi
klooridioksidi- tai peroksidivalkaisun jälkeen. Mahdollinen valkaisun jälkeen tapah-
tuva hapotus ei myöskään rajoita menetelmän soveltamista, vaan sitä voidaan käyt-
tää sekä hapottamattomalle että hapotetulle massasulpulle. Edellä mainittu hapotus
30 voidaan tehdä esimerkiksi SO_2 :lla, rikkihapolla tai millä tahansa tähän tarkoitukseen
soveltuvalla hapolla. Keksinnön toimivuuteen ei vaikuta massan mahdollinen pesu
ennen tai jälkeen jälkivalkaisun tai pesun puuttuminen. Jälkivalkaistavan massan sa-
keus voi olla 1-30 % ja lämpötila jälkivalkaisussa voi olla 30 ja 100 °C välillä.

35 Jälkivalkaistu massa voidaan joko viedä suoraan paperikoneelle tai kuivata paali-
massaksi.

Menetelmä soveltuu käytettäväksi sekä havu- että lehtipuusta valmistetuille sulfaatti- ja sulfiittimassoille sekä erilaisille organosolv-massoille.

5 Mainituille ennestään tunnetuille menetelmille, joissa on käytetty perhappoa ja magnesiumia tai joissa perhappo on ollut mukana valkaisuusekvenssin viimeisissä vaiheissa, on ominaista se, että ne suoritetaan normaaliin tapaan sellutehtaan valkaisuun. Keksinnön mukainen jälkivalkaus, jossa valkaisureaktio on hyvin nopea alhaisessakin sakeudessa, sitä vastoin ei ole sidottu valkaisuun eikä täten myöskään vaadi laiteinvestointeja valkaisuun. Kuten jo mainittiin, on keksinnössä 10 ensisijaisesti kyse valkaisimon valkaisuusekvenssin jälkeisestä, varsinaisen valkaisun ulkopuolella tapahtuvasta jälkivalkaisusta, esim. massaputkessa massan siirron aikana, massan varastoinnissa tai paperikoneella. Valkaisimon asemesta keksinnön mukaisen jälkivalkaisun tapahtumispaikkana on tyypillisesti valkaistun massan varastotorni tai paperitehdas.

15 Käytettävät maa-alkalimetalliyhdisteet voidaan lisätä valkaisuliuokseen missä tahansa sopivassa prosessivaiheessa. Ne voidaan lisätä kiertovesiin ennen veden joutumista jälkivalkausvaiheeseen tai ne voivat tulla esimerkiksi laimennusvesien mukana paperikoneelta, jonne ne voidaan lisätä missä hyvänsä muodossa. Maa-alkalimetallien kanssa samanaikaisesti voidaan käyttää myös kelatointiaineita. 20

Edellä selostetun jälkivalkaisumenetelmän ohella keksintö käsittää perhappoa ja maa-alkalimetallia sisältävän liuoksen käytön paperitehtaalta tapahtuvaan delignifoidun massan jälkivalkaukseen. 25

Esimerkki 1

Koivusulfaattimassalle, joka oli valkaistu sekvenssillä happivaihe, kelatointi, happi+peroksidivaihe, klooridioksidivaihe, peroksiduutto, klooridioksidivaihe (-O-Q-Op-D-Ep-D), suoritettiin erikseen jälkivalkaus 50 °C:ssa 30 min viipymällä 5 % 30 sakeudessa 3 kg/tm peretikkahappoannoksella kahdella eri pH-tasolla (n. 6,5 ja n. 4,5). Käytetty peretikkahappo oli tislattua. Kalsium lisättiin massaan asetaattina ja magnesium sulfaattina. Taulukossa olevat lukemat tarkoittavat ko. kemikaalin annosta massatonnia kohti (kg 100 % kemikaalia/tonni massaa). Koe numero 0 tarkoittaa jälkivalkaisematonta massaa. 35

Koe n:o	Alku- pH	Loppu- pH	CaOAc kg/tm	MgSO ₄ kg/tm	Vaaleus, % ISO	Viskositeetti, dm ³ /kg
0	-	-	-		90,3	930
1	6,5	5,4	-		91,0	766
2	4,5	4,3	-	-	91,5	845
3	6,5	5,3	-	1	92,5	925
4	4,5	4,2	-	1	92,3	911
5	6,5	5,4	1	-	92,8	899
6	4,5	4,3	1	-	92,6	901
7	6,5	5,3	0,5	0,5	92,8	887
8	4,5	4,4	0,5	0,5	92,5	896

- Kuten taulukosta nähdään, saadaan maa-alkalilisäyksellä massan viskositeetti säilymään selvästi korkeampana. Kupari-etyleenidiamiini-menetelmällä määritetty viskositeetti on suoraan verrannollinen massan lujuuteen, varsinkin käsiteltäessä samaa massanäytettä. Voidaan perustellusti olettaa, että mitä korkeampi viskositeetti massalla on, sitä parempi on sen lujuus. Korkeampi viskositeetti tarkoittaa myös sitä, että saanto on parempi ja massasta on liennut vähemmän orgaanista ainesta.
- 10 ISO-vaaleus parani noin 1 % ISO verran maa-alkalilisäyksen ansiosta.

Esimerkki 2

- 15 Koivusulfaattimassalle, joka oli valkaistu esimerkin 1 mukaisella sekvenssillä -O-Q-Op-D-Ep-D, suoritettiin jälkivalkaaisu 50 °C:ssa 30 min viipymällä 5 % sakeudessa 3 kg/tm peretikkahappoannoksella eri pH-tasoilla. Magnesiumsulfaattilisäys oli 1 kg/tm. Käytetty peretikkahappo oli tislattua. Massan vaaleus ennen jälkivalkaaisua oli 90,3 % ISO ja viskositeetti 930 dm/kg.

	Ei Mg-lisäystä		MgSO ₄	
Alku-pH	Viskositeetti, dm ³ /kg	Vaaleus, % ISO	Viskositeetti, dm ³ /kg	Vaaleus, % ISO
3	890	91,4	913	92,0
3,5	868	91,4	912	92,1
4	850	91,5	907	92,2
4,5	839	91,5	911	92,3
5	799	91,6	912	92,4
5,5	766	91,7	915	92,5
6,5	750	91,8	925	92,5
8	802	91,2	916	91,9

- 5 Taulukosta voidaan havaita, että ilman magnesiumlisäystä massan viskositeetti alenee huomattavasti, alimmillaan viskositeetti on pH-välillä noin 5,5-6. Magnesiumlisäyksen ansiosta viskositeetti pysyy korkeana pH:sta riippumatta. Myös vaaleus on selvästi korkeampi.

Esimerkki 3

- 10 TCF-valkaistua havusulfaattimassaa, joka oli valkaistu hapen, otsonin ja vetyperoksidin avulla, jälkivalkaistiin 70 °C:ssa 240 min viipymällä 10 % sakeudessa kahdella eri peretikkahappoannoksella. Jälkivalkaisun olosuhteet ja tulokset on esitetty taulukossa 3. Massan vaaleus ennen jälkivalkaisua oli 86,8 % ISO ja viskositeetti 642 dm³/kg ja kappaluku oli 1,7.

Koe n:o	1	2	3	4
PAA, kg/tm	3	1,5	1,5	3
pH-alku	7,2	7,2	7,2	7,2
pH-loppu	6,3	6,6	6,8	5,6
MgSO ₄ , kg/tm	1	1	-	-
Jäännös-PAA, kg/tm	0,7	0,5	0,1	0,1
Kappa	1,6	1,6	1,4	1,3
Viskositeetti, dm ³ /kg	633	625	572	564
Vaaleus, % ISO	89,1	88,9	88,4	88,6

15

Kuten taulukosta nähdään, saavutettiin magnesiumlisäyksen avulla korkeampi vaaleus ja viskositeetti säilyi selvästi parempana. Magnesiumlisäyksellisessä jälkival-

kaisussa ei orgaanista ainesta liuennut, mikä voidaan havaita massan kappaluvusta ja viskositeetista.

Esimerkki 4

5

TCF-valkaistua havusulfaattimassaa, joka oli valkaistu hapen, otsonin ja vetyperoksidin avulla, jälkivalkaistiin 70 °C:ssa 240 min viipymällä 10 % sakeudessa kahdella eri peretikkahappoannoksella. Jälkivalkaisun olosuhteet ja tulokset on esitetty taulukossa 4. Massan vaaleus ennen jälkivalkaisua oli 87,6 % ISO ja viskositeetti 623 dm³/kg ja kappaluku oli 1,8.

10

Koe n:o	1	2	3	4	5	6
PAA, kg/tm	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
pH-alku	7,2	5,5	5,5	6,1	6,5	7,2
pH-loppu	6,9	4,9	4,9	5	5,5	6,9
MgSO ₄ , kg/tm	1	1	-	-	-	-
Jäännös-PAA, kg/tm	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2
Viskositeetti, dm ³ /kg	612	609	574	571	561	579
Vaaleus, % ISO	89,9	89,3	88,6	88,5	88,5	89,0

Kuten taulukosta nähdään, saavutetaan magnesiumlisäyksellä selvästi parempi loppuviskositeetti.

15

Alan ammattimiehelle on selvää, että keksinnön eri sovellutukset eivät rajoitu pelkästään edellä esimerkkeinä esitettyyn vaan voivat vaihdella oheisten patenttivaatimusten puitteissa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kemiallisen massan valkaisuiseksi, jossa massaa käsitellään useammassa eri vaiheessa ja jossa ainakin yhdessä vaiheessa käytetään perhappoa sisältävää valkaisuliuosta, **tunnettu** siitä, että perhappoa käytetään valkaisuprosessin viimeisenä vaiheena olevassa jälkivalkaisussa, joka tapahtuu yhden tai useamman maa-alkalimetalliyhdisteen läsnäollessa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että massan vaaleus ennen perhapolla tapahtuvaa jälkivalkaisua on vähintään 85 % ISO.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että massan kappaluku ennen perhapolla tapahtuvaa jälkivalkaisua on enintään 4.
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että jälkivalkaisuun käytettävän perhapon määrä on 0,1-7 kg/tm, edullisesti 0,5-3 kg/tm.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että perhappo on peretikkahappo.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että jälkivalkaisuliuos sisältää kalsiumyhdistettä, kuten kalsiumasetaattia tai kalsiumkarbonaattia.
7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että jälkivalkaisuliuos sisältää magnesiumyhdistettä, kuten magnesiumsulfaattia.
8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että jälkivalkaisuliuoksen pH on välillä 3-8, edullisesti 4-7.
9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että jälkivalkaisu tapahtuu valkaisimovaiheiden jälkeen massaputkessa, varastotornissa ja/tai paperikoneella.
10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että jälkivalkaisu tapahtuu paperikoneella tai muualla paperitehtaan alueella.

11. Perhappoa ja maa-alkalimetallia sisältävän liuoksen käyttö paperitehtaalla tapahtuvaan delignifioidun massan jälkivalkaisuun.

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää kemiallisen massan valkaisemiseksi sekä valkaisuliuoksen käyttöä. Keksinnön mukaan massaa käsitellään useammassa eri vaiheessa käyttäen ainakin yhdessä vaiheessa perhappoa sisältävää valkaisuliuosta, ja keksinnössä on oleellista se, että perhappoa käytetään valkaisuprosessin viimeisenä vaiheena olevassa jälkivalkaisussa, joka tapahtuu yhden tai useamman maa-alkalimetalliyhdisteen läsnäollessa. Perhapolla massa saatetaan lopulliseen vaahteensa, ja lisätyn maa-alkalimetallin tarkoituksena on torjua massan viskositeetin alenemista. Keksinnön mukaan jälkivalkaus voi tapahtua valkaisimovaiheiden jälkeen massaputkessa, varastotornissa tai paperitehtaassa paperikoneella.

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

20 August 1999 (20.08.99)

International application No.

PCT/FI98/00993

Applicant's or agent's file reference

47149

International filing date (day/month/year)

18 December 1998 (18.12.98)

Priority date (day/month/year)

19 December 1997 (19.12.97)

Applicant

JÄKÄRÄ, Jukka et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

07 July 1999 (07.07.99)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

F. Baechler

Telephone No.: (41-22) 338.83.38